

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-080733

(43)Date of publication of application : 22.03.1994

(51)Int.Cl.

C08F214/26

(21)Application number : 04-234930

(71)Applicant : TOKUYAMA SODA CO LTD

(22)Date of filing : 02.09.1992

(72)Inventor : NAKAHARA AKIHIKO

IZEKI YUJI

OMORI KAZUYUKI

(54) FLUOROCOPOLYMER AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title copolymer having a low oligomer content and improved mechanical strengths by copolymerizing tetrafluoroethylene with a fluoro vinyl ether.

CONSTITUTION: 90-99.5mol% tetrafluoroethylene is copolymerized with 10-0.5mol% fluorinated vinyl ether of the general formula: $CF_2=CFOR_f$ (wherein R_f is a halohydrocarbon group) and a shortstop is added to the reaction mixture. An unreacted monomer is removed from the mixture to obtain a fluorocopolymer having a specific melt viscosity of 102-107P as measured at 372°C and a weight loss of 0.01wt.% or below when extracted with a fluoroorganic solvent.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

26.01.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

2915219

[Date of registration]

16.04.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] General formula (I)

-(CF₂CF₂)- (I)

90-99.5 mol % and the general formula (II) of monomeric units which are been alike and based

[Formula 1]

- (CF₂CF) - (II)

OR f

(-- however, Rf is a halogenated hydrocarbon radical.) -- the ratio which consisted of 10-0.5 mol % of monomeric units shown, and was measured at 372 degrees C -- fluorine-containing copolymer characterized by for melt viscosity being 102-107poise, and the weight reduction by extract with a fluorine-containing organic solvent being 0.01 or less % of the weight.

[Claim 2] General formula (I)

-(CF₂CF₂)- (I)

Less than [more than monomeric-unit 60 mol % 90 mol %] and the general formula (II) which are been alike and based

[Formula 2]

- (CF₂CF) - (II)

OR f

(-- however, Rf is a halogenated hydrocarbon radical.) -- the ratio which exceeded ten mol % of monomeric units shown, consisted of less than [40 mol %], and was measured at 200 degrees C -- fluorine-containing copolymer characterized by for melt viscosity being 102-107poise, and the weight reduction by extract with a fluorine-containing organic solvent being 0.01 or less % of the weight.

[Claim 3] Tetrafluoroethylene and the following general formula (III)

CF₂=CFORf (III)

(However, Rf is a halogenated hydrocarbon radical.) The manufacture approach of the fluorine-containing copolymer according to claim 1 or 2 which is made to carry out copolymerization of the fluorine-containing vinyl ether shown, and is characterized by removing an unreacted monomer after adding a terminator.

[Translation done.]

like the above-mentioned solution polymerization. It is desirable to use a distributed stabilizer in a suspension polymerization. Although a thing well-known as a distributed stabilizer is adopted that there is no limit in any way, the perfluoro carboxylic-acid ammonium with which perfluoro carboxylic-acid ammonium, perfluoro sulfonic-acid ammonium, vinyl alcohol, etc. are used, and a carbon number has the long-chain alkyl group of 5-10 from especially the effectiveness of distributed stability and the point of the thermal stability of the obtained fluorine-containing copolymer is suitable. Moreover, the chlorofluorocarbon and perfluorocarbon other than the above-mentioned distributed stabilizer may be used from a viewpoint of distributed stability, and 0.1 to 1 time weight is suitable for the amount to water.

[0038] Furthermore, if an emulsion polymerization is explained, in an emulsion polymerization, a metalable radical generating agent will be used for water as a polymerization initiator, and inorganic peroxides, such as ammonium persulfate and potassium persulfate, will usually be used suitably. 20-140 degrees C of polymerization temperature are 40-100 degrees C preferably. an emulsion polymerization — it may be, or a distributed stabilizer may be used and the class and amount are as the above-mentioned suspension polymerization having explained. Furthermore, using buffers, such as an ammonium carbonate, in an emulsion polymerization does not have inconvenience in any way, either.

[0039] If the pressure of tetrafluoroethylene is the range of 1-30kg/cm²-G also in which polymerization method, a polymerization reaction will fully advance, but in a not much high-pressure case, since the fault which becomes quite [in equipment] expensive arises, 1-10kg/cm²-G is usually desirable.

[0040] About supply to the polymerization tank of the above-mentioned monomer component, the tetrafluoroethylene and fluorine-containing vinyl ether of the specified quantity may be confined in a polymerization tank, and a polymerization may be performed, and tetrafluoroethylene, fluorine-containing vinyl ether, or both may be added continuously or intermittently during a polymerization according to the consumption by the polymerization of tetrafluoroethylene and fluorine-containing vinyl ether.

[0041] Furthermore, it is desirable to add the chain transfer agent of an initial complement also in which polymerization method for molecular weight accommodation. As a chain transfer agent, although alcohols, such as ether, methanols, such as alkanes; diethylether, such as chlorinated-hydrocarbons; hexanes, such as a carbon tetrachloride and chloroform, a pentane, butane, a propane, ethane, and methane, and wood ether, and ethanol, can be used, the alkanes from a reason and alcohols, such as the amount of disolutions to a polymerization solvent and the stability of the generated copolymer, are [among these] desirable. What is necessary is just to press fit by the pressure which can maintain the required amount of disolutions to a polymerization solvent, if a chain transfer agent is a gas, moreover — if it is a liquid — an initial complement — beforehand — or what is necessary is just to add intermittently. Although the amount of the chain transfer agent used is changed in some range according to the class of chain transfer agent, and polymerization conditions, 0.05-10-mol % and a thing [the 0.1-5 mol range of %] preferably are usually desirable to the total amount of monomers in a polymerization tank. When water exists in a polymerization system here, it is desirable to make it addition in consideration of the partition ratio of the aqueous phase of a chain transfer agent and an organic phase, so that the concentration of the chain transfer agent in an organic phase may serve as the above-mentioned range.

[0042] In the approach of this invention, a terminator is added and a polymerization reaction is stopped, after performing the above-mentioned copolymerization. Especially, it is not restricted but a terminator can be used, if it is the compound which can be made to suspend a polymerization reaction substantially. Phenols, such as quinones; hydroquinones, such as terpenes; benzoinones, such as chlorinated-hydrocarbons; imonenes, such as hydrocarbons; carbon tetrachlorides, such as alcohols; hexanes, such as a methanol and ethanol, a pentane, and butane, and chloroform, a cymene, and a pinene, and a naphthoquinone, cresol, and a catechol, can be used, among these, specifically, alcohols, hydrocarbons, and chlorinated hydrocarbons are suitable by the reasons of the thermal stability of the effectiveness of a polymerization reaction halt, separation from a fluorine-containing copolymer, and the obtained fluorine-containing

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejie

05/08/26

[0051] Moreover, the fluorine-containing copolymer of this invention is excellent in mechanical physical properties, and from the copolymer of the same presentation manufactured by the conventional approach, and the same ratio melt viscosity, it has **** breaking strength usually high 30-60kg/cm², and it can be said that this invention is excellent also from this point.

[0052] Therefore, when it uses for piping systems, such as a wafer carrier, and a bottle or a tube, in a semi-conductor production process, the fluorine-containing copolymer of this invention has few yields of particle, and can be used in the industrial field as which properties as a fluororesin, such as chemical resistance, thermal resistance, and an electrical property, are required as a fluorine-containing copolymer by which it is not only effective, but mechanical strength was improved in manufacture of the high accumulation LSI.

[0053]

[Example] Although an example is shown below in order to explain this invention to a detail further, this invention does not receive a limit at all according to these examples.

[0054] In addition, measured value was calculated as follows.

[0055] 1.a. Measurement JIS of **** breaking strength It is based on K-7113.

[0056] b. By fusing the resin for the fluorine-containing copolymer of creation this invention of a test sample, and a comparison at the temperature of 350 degrees C, and cooling under application of pressure, the sheet of 1mm thickness was created and the test piece required for the above-mentioned examining method was created.

[0057] 2. a ratio — the measurement high-ized type flow tester of melt viscosity was used. After high grade isopropyl alcohol and ultrapure water having repeated and washed the measurement test piece of the 3.a. particle measured by the 13.14kg load with the temperature of 372 degrees C using the dice with a diameter [of 1mm], and a die length of 10mm and making it season naturally in a clean room, it was immersed in 500g of 50% fluoric acid solutions of high grades, and aging of the number of particle was measured. In addition, for measurement, the number of particle of 0.3-2 micrometers was counted using particle counter KL-22 (Rion make).

[0058] b. By fusing the resin for the fluorine-containing copolymer of creation this invention of a test sample, and a comparison at the temperature of 350 degrees C, and cooling under application of pressure, the sheet of 1mm thickness was created, it started to 50mmx70mm and the test piece required for the above-mentioned trial was created.

[0059] Chlorofluorocarbon -113 beforehand refined by distillation to 75L reactor made from stainless steel with example 1 agitator After putting in 45kg, the interior was deaerated and it considered as atmospheric pressure with nitrogen gas after that. After putting in methanol 6.0g and 2, 2, 3, 3, and 3-pentafluoro propyl trifluoro vinyl ether 320g in a reactor, the engine speed of a stirring motor was considered as 140 rotations, tetrafluoroethylene was introduced and the pressure was set to 4.2kg/cm²-G. Subsequently, keeping the inside of a reactor at 18 degrees C, 55.3g (5wt%) of chlorofluorocarbon -113 solutions of 2 was introduced, and the polymerization was started (C3F7CO2). The concentration of 2.6kg/cm²-G and the generated fluorine-containing copolymer put in methanol 850g in the place which became 4.4% of the weight into reaction mixture, and the reactor pressure stopped the polymerization. Next, after emitting the unreacted tetrafluoroethylene in a reactor, reaction mixture was moved to the polymer deposit tub of 100L which has an agitator, by heating a polymer deposit tub, the polymerization solvent and the unreacted monomer were made to distill, and the fluorine-containing copolymer was obtained. When the vacuum drying of this copolymer was carried out at 150 degrees C for 12 hours, the 2kg copolymer was obtained.

[0060] This fluorine-containing copolymer was film-ized at 330 degrees C, IR was measured, and that result was shown in drawing 1. the monomeric unit based on [in drawing 1, the absorption band based on a -CH2-radical is checked by a >CFOCH2-radical and the 2900cm⁻¹ neighborhood to the 950cm⁻¹ neighborhood, and] 2, 2, 3, 3, and 3-pentafluoro propyl trifluoro vinyl ether to the inside of a fluorine-containing copolymer — 2.8-mol % — it turned out that it is contained. Moreover, melting shaping of this polymer is carried out, and it is JIS. It was 440kg/cm² when **** breaking strength was measured based on K-7113, moreover, a 372-degree C ratio — melt viscosity was 1.5x105poise.

[0061] Furthermore, 1kg of this polymer was put into the autoclave of capacity 3L, and the

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejie

05/08/26

copolymer etc.

[0043] Although it is a thing well-known as a distributed stabilizer is usually used exceeding ten-mol % to the amount of unreacted monomers which remain in a polymerization system, although the addition of a terminator cannot generally be ***** (ed) with the effectiveness of a polymerization method and the terminator to add etc., its the 20-300-mol range of % is desirable from the effectiveness of a polymerization reaction halt, a viewpoint [terminator / the fluorine-containing copolymer of this invention, and] of separation, etc.

[0044] In addition, the usage of an unreacted monomer can be calculated as follows. For example, the amount of unreacted tetrafluoroethylenes can be computed from the pressure of a reactor, temperature, and the solubility of the tetrafluoroethylene to a polymerization solvent, and as for the amount of unreacted fluorine-containing vinyl ether, an outline bid can also be ***** from the amount of installation to a reactor, and the consumption of tetrafluoroethylene.

[0045] If it is the addition stage of a terminator and it is in the condition that the unreacted monomer remains in a polymerization system after a polymerization reaction starts, it is effective in every phase. However, if it is the initial stage of a polymerization too much, it is inconvenient from a viewpoint of the productivity of a fluorine-containing copolymer, and when a polymerization reaction progresses not much and a polymerization system becomes hyperviscosity, uniform stirring may become difficult, as a result, clearance of the heat of polymerization may serve as imperfection, and it may have an adverse effect on the physical properties of the copolymer obtained. Therefore, although what is necessary is just to determine the addition stage of a terminator from a viewpoint of the physical properties of a fluorine-containing copolymer, and productivity acquired, it is usually desirable that it is an event of the concentration of the fluorine-containing copolymer in reaction mixture serving as 3 - 20% of the weight of range preferably two to 30% of the weight.

[0046] Moreover, the approach the addition approach of a terminator transports the approach of pressing a terminator fit in a polymerization system although especially definition is not carried out, and polymerization reaction liquid to the container containing a terminator, the approach of introducing a terminator immediately after depressing by bleedoff of unreacted tetrafluoroethylene, etc. are mentioned as an example.

[0047] In this invention, an unreacted monomer is removed after addition of a terminator.

Clearance of an unreacted monomer is removing at least unreacted tetrafluoroethylene and one side of unreacted fluoro alkyl vinyl ether, and the actuation can adopt the well-known monomer clearance approach. For example, actuation in which means, such as filtration, centrifugal separation, heating, and reduced pressure, separate the unreacted tetrafluoroethylene and unreacted fluoro alkyl vinyl ether which dissolved into the actuation to which gas tetrafluoroethylene is made to emit, and a polymerization solvent with a fluorine-containing copolymer etc. can be raised from the gaseous phase of a polymerization tank.

[0048] The generated fluorine-containing copolymer separates an unreacted monomer, a solvent, an excessive terminator, etc., and is obtained from polymerization reaction mixture.

[0049] By fluorinating using a fluorination agent, F2 [for example,], what has a hydrogen atom in intramolecular among the fluorine-containing copolymers of this invention can be fluorinated by high yield, without causing cutting of the principal chain accepted by fluorination of the conventional hydrocarbon polymer, and can be used as a perfluoro copolymer.

[0050]

[Effect of the Invention] When the particle which is immersed in fluoric acid and generates the fluorine-containing copolymer of this invention is measured, there are not only very few early yields, but after time amount progress does not increase. Moreover, chlorofluorocarbon -113 and chlorofluorocarbon -141b, extract as 0.01 or less % of the weight. From this, it can be said that the fluorine-containing copolymer of this invention has very few contents of an oligomer component. Moreover, although it is thought that the component which causes particle besides an oligomer component is contained in a fluororesin, since the particle yield of the fluorine-containing copolymer of this invention is very low, it is thought that a component which causes particle other than such oligomer is also reduced.

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejie

05/08/26

extract was performed at 80 degrees C for 18 hours, 1L Using chlorofluorocarbon -113 and chlorofluorocarbon -141b respectively. After filtration separated the copolymer and the solvent, reduced pressure drying of the copolymer was carried out at 150 degrees C for 12 hours. Weight reduction of the copolymer at this time was 0.004 % of the weight in chlorofluorocarbon -141b 0.004% of the weight by chlorofluorocarbon -113. Moreover, when the chlorofluorocarbon -113 used for the extract was condensed, the 0.04g white matter was obtained.

[0062] After the example of comparison 1 reactor pressure became 2.6kg/cm², the unreacted monomer and the solvent were made to distill, without adding a methanol, and also it reacted like the example 1, the monomeric unit based on 2, 2, 3, 3, and 3-pentafluoro propyl trifluoro vinyl ether in the inside of the copolymer obtained as a result of analysis — 2.8-mol % — it was contained, moreover, **** breaking strength — 380kg/cm² — it is — a ratio — melt viscosity was 1.4x105poise, and the weight reduction after an extract was 0.05 % of the weight by chlorofluorocarbon -113.

[0063] Furthermore, when chlorofluorocarbon -113 extracted again the copolymer extracted by chlorofluorocarbon -113, weight reduction was 0.025 % of the weight. Moreover, the weight reduction by the extract by chlorofluorocarbon -141b of this copolymer was 0.05 % of the weight.

[0064] Chlorofluorocarbon -113 beforehand refined by distillation to 75L reactor made from stainless steel with example 2 agitator After putting in 70kg, the interior was deaerated and it considered as atmospheric pressure with nitrogen gas after that. After putting in methanol 37g and perfluoro propyl vinyl ether 6.2kg in an autoclave, the engine speed of a stirring motor was considered as 140 rotations, tetrafluoroethylene was introduced and the pressure was set to 6kg/cm²-G. Subsequently, keeping the inside of a reactor at 18 degrees C, 180g (5wt%) of chlorofluorocarbon -113 solutions of 2 was introduced, and the polymerization was started (C3F7CO2). Tetrafluoroethylene was continuously supplied so that a reactor pressure might maintain 6kg/cm²-G. It moved to the polymer deposit tub of 100L which has the agitator into . which methanol 1kg went reaction mixture in the place where the concentration of the fluorine-containing copolymer which 3.9kg of amount of supply of tetrafluoroethylene generated became 6.7% of the weight into reaction mixture, and the polymerization was stopped. Next, by heating a polymer deposit tub, the solvent and the unreacted monomer were made to distill and the copolymer was obtained.

[0065] The absorption band based on a -CF2-radical was checked by a >CFOCF2-radical and the 1200cm⁻¹ neighborhood to the 990cm⁻¹ neighborhood, and IR measurement showed that the content of the monomeric unit based on the perfluoro propyl vinyl ether of this copolymer was 1.3-mol %, moreover, **** breaking strength — 410kg/cm² — it is — a 372-degree C ratio — melt viscosity was 8.0x104poise, and the weight reduction after an extract was 0.007 % of the weight and 0.008 % of the weight in chlorofluorocarbon -113 and chlorofluorocarbon -141b, respectively.

[0066] A methanol was not put into the example of comparison 2 polymer deposit tub, and also it reacted like the example 2, the content of the monomeric unit based on the perfluoro propyl vinyl ether of this copolymer the result of analysis — 1.3-mol % — it is — a 372-degree C ratio — melt viscosity was 8.7x104poise, and the weight reduction after an extract of **** breaking strength was 0.06 % of the weight by 370kg/cm² and chlorofluorocarbon -113.

[0067] The copolymer after chlorofluorocarbon -113 extracts the fluorine-containing copolymer obtained in example 3 examples 1 and 2 and the examples 1 and 2 of a comparison was immersed into 50% fluoric acid, and the number of particle of 0.3-2 micrometers in one cc of fluoric acid solutions was measured 6, 9, and 14 days after immersion initiation. The result was shown in a table 1.

[0068]

[A table 1]

BEST AVAILABLE COPY

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejie

05/08/26

パーティクル数 (個) $\times C \times C = \text{フーリエ変換}$

[0072] The monomeric unit based on the 2, 2, 3, 3, and 3-pentafluoro propyl trifluoro vinyl ether which the absorption band based on a $-\text{CH}_2$ -radical is accepted in the 950cm^{-1} neighborhood to

05/08/26

注) *印は200℃で測定した比容融粘度であり、それ以外は972℃で測定した比容融粘度である。

No.	合方薬 ¹⁾ ・3合方 ²⁾	混合停止薬剤 種類	量 (g)	合方薬 ¹⁾ ・3合方 ²⁾ に基づく吸塵体 吸込量 (1分/1%)	比吸塵度 (ボイタ)	引張 強さ (kg/cm ²)	700/1130山 による重量 減少率 (%)	n ³⁾ ・n ⁴⁾ 数
1	CF ₂ -CF ₂ CHCl ₂ -CF ₂ -Cl	CH ₂ OH	1200	2. 2	2.0×10 ⁴	4.80	0. 0. 0. 1	5
2	CF ₂ -CF ₂ CHCl ₂ -CF ₂ -Cl	CH ₂ Cl	2000	5. 0	1.2×10 ⁴	3.50	0. 0. 0. 4	7
3	CF ₂ -CF ₂ CHCl ₂ -CF ₂ -Cl	CHCl ₂	1000	9. 8	5.2×10 ⁴	3.20	0. 0. 0. 8	7
4	CF ₂ -CF ₂ CHCl ₂ -CF ₂ -Cl	CH ₂ OH	750	3. 1	1.4×10 ⁴	3.60	0. 0. 0. 5	6
5	CF ₂ -CF ₂ CHCl ₂ -CF ₂ -Cl	CH ₂ OH	1000	3. 0	1.2×10 ⁴	3.50	0. 0. 0. 4	0
6	CF ₂ -CF ₂ CHCl ₂ -CF ₂ -Cl	CH ₂ OH	1000	1. 2	9.5×10 ⁴	3.20	0. 0. 0. 7	1.4
7	CF ₂ -CF ₂ CHCl ₂ -CF ₂ -Cl	CH ₂ OH	1000	2. 1	3.3×10 ⁴	3.00	0. 0. 0. 6	2.1

05/08/26

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.*** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] Drawing 1 is the chart of the infrared absorption spectrum of the fluorine-containing copolymer of this invention.

[Translation done.]

FLUOROCOPOLYMER AND ITS PRODUCTION

Patent number: JP6080733
Publication date: 1994-03-22
Inventor: NAKAHARA AKIHIKO; IZEKI YUJI; OMORI KAZUYUKI
Applicant: TOKUYAMA SODA KK
Classification:
- international: C08F214/26
- european:
Application number: JP19920234930 19920902
Priority number(s): JP19920234930 19920902

Report a data error here

Abstract of JP6080733

PURPOSE:To obtain the title copolymer having a low oligomer content and improved mechanical strengths by copolymerizing tetrafluoroethylene with a fluoro vinyl ether. **CONSTITUTION:**90-99.5mol% tetrafluoroethylene is copolymerized with 10-0.5mol% fluorinated vinyl ether of the general formula: $CF_2=CFOR_f$ (wherein R_f is a halohydrocarbon group) and a shortstop is added to the reaction mixture. An unreacted monomer is removed from the mixture to obtain a fluorocopolymer having a specific melt viscosity of 10^{2-10^7} P as measured at 372 deg.C and a weight loss of 0.01wt.% or below when extracted with a fluoroorganic solvent.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-80733

(43)公開日 平成6年(1994)3月22日

(51)Int.Cl.⁵

C 0 8 F 214/26

識別記号

M K Q

庁内整理番号

9166-4 J

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数3(全10頁)

(21)出願番号 特願平4-234930

(22)出願日 平成4年(1992)9月2日

(71)出願人 000003182

徳山曹達株式会社

山口県徳山市御影町1番1号

(72)発明者 中原 昭彦

山口県徳山市御影町1番1号 徳山曹達株式会社内

(72)発明者 井関 祐二

山口県徳山市御影町1番1号 徳山曹達株式会社内

(72)発明者 大森 一幸

山口県徳山市御影町1番1号 徳山曹達株式会社内

(54)【発明の名称】 含フッ素共重合体およびその製造方法

(57)【要約】

【目的】オリゴマー成分が少なく、機械的強度の向上された含フッ素樹脂を提供する。

【構成】一般式(I)

- (CF₂CF₂) - (I)

に基づく単量体単位60~99.5モルおよび一般式(II)

【化1】

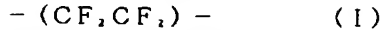
- (CF₂CF) - (II)
|
ORf

(但し、Rfはハロゲン化炭化水素基である。)で示される単量体単位、例えば、2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピルトリフルオロビニルエーテルに基づく単量体単位40~0.5モル%からなり、比溶解粘度が10⁻²~10⁻¹ボイズであり、含フッ素有機溶媒での抽出による重量減少が0.01重量%以下である含フッ素共重合体。

1

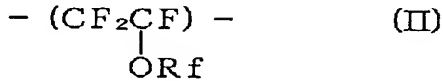
【特許請求の範囲】

【請求項1】一般式(I)



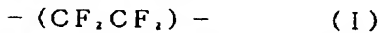
に基づく単量体単位90～99.5モル%および一般式(II)

【化1】



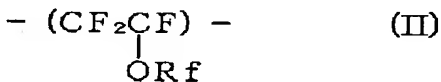
(但し、Rfはハロゲン化炭化水素基である。)で示される単量体単位10～0.5モル%からなり、372℃で測定した比溶融粘度が10³～10⁷ボイズであり、含フッ素有機溶媒での抽出による重量減少が0.01重量%以下であることを特徴とする含フッ素共重合体。

【請求項2】一般式(I)



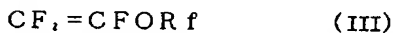
に基づく単量体単位60モル%以上90モル%未満および一般式(II)

【化2】



(但し、Rfはハロゲン化炭化水素基である。)で示される単量体単位10モル%を越え40モル%以下からなり、200℃で測定した比溶融粘度が10³～10⁷ボイズであり、含フッ素有機溶媒での抽出による重量減少が0.01重量%以下であることを特徴とする含フッ素共重合体。

【請求項3】テトラフルオロエチレンと下記一般式(III)



(但し、Rfはハロゲン化炭化水素基である。)で示される含フッ素ビニルエーテルを共重合させ、重合停止剤を添加した後未反応モノマーの除去を行うことを特徴とする請求項1または請求項2記載の含フッ素共重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、改良された含フッ素樹脂、特にオリゴマー成分の含量が少なく、機械的強度の向上されたテトラフルオロエチレンと含フッ素ビニルエーテルの共重合体およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】テトラフルオロエチレンとパーフルオアルキルビニルエーテルとの共重合体(以下、PFAと称する。)は溶融可能なフッ素樹脂としてよく知られており、チューブ、パイプ、継手、容器等の成形品として、またコーティング、ライニング等に幅広く使用されている。特に半導体製造工程においては、その優れた耐薬品性、耐熱性からウエハーキャリアーやボトルあるいは

2

はチューブ等の配管の材料として広く用いられている。

【0003】

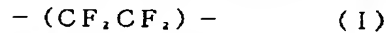
【発明が解決しようとする課題】しかしながら、PFAといえども詳細に見ればいくつかの問題点を有している。即ち、PFAは、溶出するパーティクルがポリエチレン等の汎用樹脂と比べると比較的多く、高集積LSI製造用の各種容器或いは治具として使用したときには歩留り悪化の原因となり、それ故パーティクルの低減が強く要求されている。

【0004】PFAをフロン-113で抽出した後の希フッ酸浸漬テストにおいてパーティクル発生量の経時的増加率が低下したことから、PFAから発生するパーティクルの原因の一つは、PFAに含まれるオリゴマーであると考えられている。そこで、パーティクル低減の方法として、PFA成形体の洗浄、フッ素ガス処理、成形時のエアーバージといった処理が試みられ、その結果パーティクルの初期発生量が低減されている(ウルトラクリーンテクノロジー第2巻456及び463ページ、1990年)。しかしながら、これらの方法はいずれも表面の処理であり、経時的には樹脂内部からオリゴマーが溶出してくるため根本的な解決に至っていないのが現状である。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、パーティクルの発生量の少ない含フッ素樹脂、即ち、オリゴマー成分の少ない含フッ素樹脂について鋭意検討した結果、重合の終了時に重合停止剤を添加することによってオリゴマー含有量の極めて少ない含フッ素共重合体が得られることを見だし、本発明を完成するに至った。

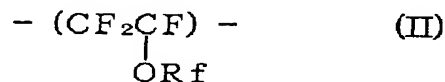
30 【0006】即ち、本発明は、一般式(I)



に基づく単量体単位90～99.5モル%および一般式(II)

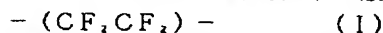
【0007】

【化3】



【0008】(但し、Rfはハロゲン化炭化水素基である。)で示される単量体単位10～0.5モル%からなり、372℃で測定した比溶融粘度が10³～10⁷ボイズであり、含フッ素有機溶媒での抽出による重量減少が0.01重量%以下であることを特徴とする含フッ素共重合体である。

【0009】また、本発明は、一般式(I)

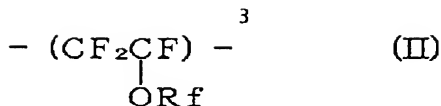


に基づく単量体単位60モル%以上90モル%未満および一般式(II)

【0010】

【化4】

50



【0011】(但し、Rfはハロゲン化炭化水素基である。)で示される単量体単位10モル%を超え40モル%以下からなり、200℃で測定した比溶解粘度が $10^1 \sim 10^2$ ポイズであり、含フッ素有機溶媒での抽出による重量減少が0.01重量%以下であることを特徴とする含フッ素共重合体である。

【0012】前記一般式(I)で示される単量体単位は、テトラフルオロエチレンの重合に基づく単量体単位である。

【0013】前記一般式(II)で示される単量体単位中、Rfで示される基は一般にハロゲン化炭化水素基が用いられるが、特に本発明において好適な基は、パーフルオロアルキル基、及び下記一般式(IV)



(但し、Xは塩素原子または臭素原子であり、aは1以上の整数であり、bは $0 \sim 2a+1$ の整数であり、cは0又は1であり、且つ $1 \leq b+c \leq 2a+1$ の関係を有する。)で示される基である。Rfで示されるハロゲン化炭化水素基の炭素数は特に制限されないが、原料の入手の容易さから炭素数1～8であることが好ましい。

【0014】本発明においては、前記一般式(II)で示される単量体単位のなかでも、Rfが一般式(IV)である場合に、本発明の含フッ素共重合体はオリゴマーの含有量が少なく、且つ良好な引張破断強度を有するために好適である。この理由については、後述する本発明の含フッ素共重合体の製造方法において、Rfが一般式(IV)であるモノマーは、パーフルオロアルキル基であるモノマーより重合性が高いため、モノマー除去段階におけるオリゴマー成分の生成防止効果が大きいためであると考えることができる。

【0015】前記一般式(I)及び(II)で示される各単量体単位の組成は、前記一般式(I)で示される単位が60～99.5モル%であり、前記一般式(II)で示される単位が40～0.5モル%である。前記一般式(II)で示される単量体単位の量が上記の範囲よりも少ないときは、溶解粘度が高くなりすぎ成形性の悪い共重合体となり、逆に上記範囲よりも多いときは軟化温度が低下するため成形性に問題が生じ好ましくない。本発明の含フッ素共重合体の成形性を勘案すると、前記一般式(I)および(II)で示される単量体単位は、それぞれ75～99.5モル%および25～0.5モル%であることが好ましく、さらに、それぞれ90～99モル%および10～1モル%であることが好ましい。

【0016】本発明の含フッ素共重合体は、前記一般式(I)および(II)で示される単量体単位がランダムに配列したランダム共重合体である。

【0017】本発明の含フッ素共重合体は、各種溶媒に

不溶であるために通常的手段では分子量を求めることができない。しかし、本発明の含フッ素共重合体の比溶解粘度は分子量に依存しているために、比溶解粘度を測定することによって分子量を推定することができる。即ち、本発明の含フッ素共重合体のうち前記一般式(II)で示される単量体単位が0.5～10モル%の範囲である共重合体は、372℃で測定した比溶解粘度が $10^1 \sim 10^2$ ポイズの範囲となる。また、前記一般式(II)で示される単量体単位が10モル%を超え40モル%以下である共重合体は、200℃で測定した比溶解粘度が $10^1 \sim 10^2$ ポイズの範囲となる。比溶解粘度は、いずれの場合も共重合体の成形性を勘案すると、 $10^1 \sim 10^2$ ポイズの範囲であることが好ましい。

【0018】また、本発明の含フッ素共重合体は、JIS K-7113に基づいて測定された引張破断強度が 250 kg/cm^2 以上であり、機械的強度においても十分な物性を有している。上記の引張破断強度は、さらに 300 kg/cm^2 以上とすることもできる。

【0019】更に本発明の含フッ素共重合体中に含まれるオリゴマーは、含フッ素有機溶媒で抽出することができ、含フッ素有機溶媒中で80℃、18時間、抽出後の重量減少によって定量することができる。本発明の含フッ素共重合体は、含フッ素有機溶媒で抽出されたときの重量減少率が0.01重量%以下であり、さらに0.008重量%以下とすることもできる。

【0020】含フッ素共重合体中のオリゴマーの抽出に使用する含フッ素有機溶媒は、分子中にフッ素原子を有する公知の有機溶媒を何等制限なく使用することができる。特に本発明において好適に使用しうる含フッ素有機溶媒を具体的に例示すると、例えば、 $\text{CFCl}_2\text{CF}_2\text{Cl}$ (フロン-113)、 $\text{CH}_2\text{CCl}_2\text{F}$ (フロン-141b)をあげることができる。

【0021】上記の含フッ素有機溶媒を用いて、本発明の含フッ素共重合体と従来の含フッ素共重合体の重量減少率を比較したところ、本発明の含フッ素共重合体の重量減少は極めて低く、オリゴマー成分の含有量が少ないといえる。

【0022】本発明の含フッ素共重合体は、赤外吸収スペクトル(以下、単にIRという。)を測定することにより、その化学構造を確認することができる。即ち、前記一般式(II)で示される単量体単位中、Rfがパーフルオロアルキル基の場合、 990 cm^{-1} 付近に $>\text{CF}_2\text{O}$ 、 CF_2 -基および 1200 cm^{-1} 付近に $-\text{CF}_2-$ 基に基づく吸収帯を有しており、また、前記一般式(II)で示される単量体単位中、Rfが前記一般式(IV)で示される基の場合、 950 cm^{-1} 付近に $>\text{CF}_2\text{OCH}_2-$ 基および 2900 cm^{-1} 付近に $-\text{CH}_2-$ 基に基づく吸収帯を有している。

【0023】本発明の含フッ素共重合体は、どのような方法で製造されても良いが、特に次に述べる方法で好適

【0036】重合温度は用いるラジカル発生剤の分解速
50 度の一つの目安として決められるが、通常、0～100

℃、好ましくは5～60℃である。

【0037】次に懸濁重合について説明する。懸濁重合における重合開始剤、その使用量および重合温度は、上記溶液重合と同様に実施することができる。懸濁重合においては分散安定剤を使用することが好ましい。分散安定剤としては公知のものが何等制限なく採用されるが、パーフルオロカルボン酸アンモニウム、パーフルオロスルホン酸アンモニウム、ポリビニルアルコール等が用いられ、特に分散安定性の効果と、得られた含フッ素共重合体の熱安定性の点から炭素数が5～10の長鎖アルキル基を有するパーフルオロカルボン酸アンモニウムが好適である。また分散安定性の観点から上記分散安定剤の他にクロロフルオロカーボン、パーフルオロカーボンをを用いても良く、その量は水に対して0.1～1倍重量が好適である。

【0038】さらに、乳化重合について説明すると、乳化重合においては、重合開始剤として水に可溶のラジカル発生剤が用いられ、通常は過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム等の無機過酸化物が好適に用いられる。重合温度は20～140℃、好ましくは40～100℃である。乳化重合においても分散安定剤を用いて良く、その種類及び量は上記懸濁重合で説明したとおりである。更に乳化重合においては炭酸アンモニウム等の緩衝剤を使用することも何等差支え無い。

【0039】いずれの重合方法においてもテトラフルオロエチレンの圧力は1～30kg/cm²-Gの範囲であれば十分に重合反応は進行するが、あまり高圧の場合は装置的にかなり高価となる欠点が生じてくるため、通常は1～10kg/cm²-Gが好ましい。

【0040】上記のモノマー成分の重合槽への供給については、所定量のテトラフルオロエチレンと含フッ素ビニルエーテルを重合槽に封じ込んで重合を行っても良く、また、テトラフルオロエチレンと含フッ素ビニルエーテルの重合による消費量に応じて、テトラフルオロエチレンと含フッ素ビニルエーテルのいずれか一方を、または両方を、重合中に連続的或いは間歇的に添加しても良い。

【0041】更に、いずれの重合方法においても分子量調節のために必要量の連鎖移動剤を添加することが好ましい。連鎖移動剤としては、四塩化炭素、クロロホルム等の塩素化炭化水素類；ヘキサン、ペンタン、ブタン、プロパン、エタン、メタン等のアルカン類；ジエチルエーテル、ジメチルエーテル等のエーテル類；メタノール、エタノール等のアルコール類を用いることができるが、これらのうち重合溶媒への溶解量、及び生成した共重合体の安定性等の理由からアルカン類及びアルコール類が好ましい。連鎖移動剤が気体であれば重合溶媒への必要な溶解量を維持できる圧力で圧入すれば良い。また、液体であれば必要量を予め、又は間歇的に加えれば良い。連鎖移動剤の使用量は連鎖移動剤の種類、重合条

件によって若干の範囲で変動するが、通常、重合槽中の全モノマー量に対して0.05～10モル%、好ましくは0.1～5モル%の範囲であることが好ましい。ここで重合系に水が存在する場合は連鎖移動剤の水相と有機相との分配比を考慮し、有機相における連鎖移動剤の濃度が上記の範囲となるよう添加にすることが好ましい。

【0042】本発明の方法においては、上記の共重合を行った後、重合停止剤を添加して重合反応を停止させる。重合停止剤は、実質的に重合反応を停止させることができる化合物であれば特に制限されず使用できる。具体的には、メタノール、エタノール等のアルコール類；ヘキサン、ペンタン、ブタン等の炭化水素類；四塩化炭素、クロロホルム等の塩素化炭化水素類；リモネン、シメン、ピネン等のテルペン類；ベンゾキノン、ナフトキノン等のキノン類；ヒドロキノン、クレゾール、カテコール等のフェノール類を用いることができ、このうち重合反応停止の効率、含フッ素共重合体からの分離、得られた含フッ素共重合体の熱安定性等の理由により、アルコール類、炭化水素類、塩素化炭化水素類が好適である。

【0043】重合停止剤の添加量は、重合方法、添加する重合停止剤の効率等によって一概には決定できないが、通常は、重合系に残存する未反応モノマー量に対して10モル%を越えて使用すれば十分であるが、重合反応停止の効率および本発明の含フッ素共重合体と重合停止剤との分離の観点等から20～300モル%の範囲が好ましい。

【0044】なお、未反応モノマーの残存量は、次のようにして求めることができる。例えば、未反応テトラフルオロエチレン量は反応器の圧力、温度および重合溶媒に対するテトラフルオロエチレンの溶解度から算出でき、未反応含フッ素ビニルエーテル量は反応器への導入量とテトラフルオロエチレンの消費量から概略見積もることができる。

【0045】重合停止剤の添加時期は、重合反応が始まった後であって重合系内に未反応モノマーが残存している状態であればどの段階でも効果がある。しかしながら、あまりにも重合の初期段階であると含フッ素共重合体の生産性の観点から不都合であり、また、あまり重合反応が進んで重合系が高粘度となった場合は均一な攪拌が困難となり、その結果重合熱の除去が不十分となつて、得られる共重合体の物性に悪影響を与えることがある。従つて、重合停止剤の添加時期は、得られる含フッ素共重合体の物性と生産性の観点から決定すれば良いが、通常、反応液中の含フッ素共重合体の濃度が2～30重量%、好ましくは3～20重量%の範囲となつた時点であることが好ましい。

【0046】また、重合停止剤の添加方法は特に限定はされないが、重合系に重合停止剤を圧入する方法、重合反応液を重合停止剤の入った容器に移送する方法、未

反応テトラフルオロエチレンの放出による脱圧直後に重合停止剤を導入する方法等が例として挙げられる。

【0047】本発明においては、重合停止剤の添加後に、未反応モノマーが除去される。未反応モノマーの除去は、未反応テトラフルオロエチレンと、未反応フルオロアルキルビニルエーテルの少なくとも一方を除去することであり、その操作は公知のモノマー除去方法を採用することができる。例えば、重合槽の気相からガス状のテトラフルオロエチレンを放出させる操作、重合溶媒中に溶解した未反応テトラフルオロエチレンおよび未反応フルオロアルキルビニルエーテルをろ過、遠心分離、加熱、減圧等の手段によって含フッ素共重合体と分離する操作等をあげることができる。

【0048】生成した含フッ素共重合体は、重合反応混合物から未反応モノマー、溶媒、余剰の重合停止剤等を分離して得られる。

【0049】本発明の含フッ素共重合体の内、分子内に水素原子を有するものは、フッ素化剤、例えば、 F_2 を用いてフッ素化することにより、従来の炭化水素重合体のフッ素化で認められる主鎖の切断を起こすことなく高収率でフッ素化することができ、パーフルオロ共重合体とすることができる。

【0050】

【発明の効果】本発明の含フッ素共重合体をフッ酸に浸漬し発生するパーティクルを測定したところ、初期の発生量が極めて少ないのみならず、時間経過後も増加することはない。また、フロン-113やフロン-141b等の含フッ素有機溶媒で抽出したときの重量減少が0.01重量%以下と極めて少ない。このことから、本発明の含フッ素共重合体は、オリゴマー成分の含有量が極めて少ないといえる。また、オリゴマー成分以外にもパーティクルの原因となる成分がフッ素樹脂には含まれていると考えられるが、本発明の含フッ素共重合体のパーティクル発生量が極めて低いことから、このようなオリゴマー以外のパーティクルの原因となるような成分も低減されていると考えられる。

【0051】また、本発明の含フッ素共重合体は機械的物性が優れており、従来の方法で製造した同一組成、同一比溶融粘度の共重合体より、通常30~60kg/cm²高い引張破断強度を有し、この点からも本発明は優れていると言える。

【0052】従って、本発明の含フッ素共重合体は、半導体製造工程においてウェハーキャリアやボトルあるいはチューブ等の配管システムに用いた場合、パーティクルの発生量が少なく、高集積LSIの製造において有効であるばかりでなく、機械強度の改良された含フッ素共重合体として耐薬品性、耐熱性、電気特性等フッ素樹脂としての特性が要求される産業分野において使用できる。

【0053】

【実施例】本発明を更に詳細に説明するために以下に実施例を示すが、本発明はこれら実施例によって何等制限を受けるものではない。

【0054】なお、測定値は次のようにして求めた。

【0055】1. a. 引張破断強度の測定

JIS K-7113に準拠。

【0056】b. テストサンプルの作成

本発明の含フッ素共重合体及び比較のための樹脂を350℃の温度で熔融し、加圧下冷却することによって、1mm厚のシートを作成し、上記試験法に必要な試験片を作成した。

【0057】2. 比溶融粘度の測定

高化式フローテスターを用いた。直径1mm、長さ10mmのダイスを用い、温度372℃で13.14kgの荷重で測定した。

3. a. パーティクルの測定

試験片を高純度イソプロピルアルコール及び超純水で繰り返し洗浄し、クリーンルーム内で自然乾燥させた後、高純度50%フッ酸溶液500gに浸漬しパーティクル数の経時変化を測定した。なお測定にはパーティクルカウンタKL-22（リオン社製）を用い、0.3~2μmのパーティクル数をカウントした。

【0058】b. テストサンプルの作成

本発明の含フッ素共重合体及び比較のための樹脂を350℃の温度で熔融し、加圧下冷却することによって、1mm厚のシートを作成し、50mm×70mmに切り出して上記試験に必要な試験片を作成した。

【0059】実施例1

攪拌機を有したステンレス製の75L反応器に予め蒸留により精製したフロン-113 45kgを入れた後、内部を脱気し、その後、窒素ガスで大気圧とした。反応器内にメタノール6.0gおよび2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピルトリフルオロビニルエーテル320gを入れた後、攪拌モーターの回転数を140回転とし、テトラフルオロエチレンを導入し圧力を4.2kg/cm²-Gにした。次いで反応器内を18℃に保ちつつ(C, F, CO₂)₂のフロン-113溶液(5wt%) 55.3gを導入し重合を開始した。反応器圧力が2.6kg/cm²-G、生成した含フッ素共重合体の濃度が反応液中に4.4重量%になったところでメタノール850gを入れて重合を停止させた。次に、反応器内の未反応テトラフルオロエチレンを放出した後、反応液を攪拌機を有する100Lのポリマー析出槽に移し、ポリマー析出槽を加熱することにより重合溶媒および未反応モノマーを留出させ含フッ素共重合体を得た。この共重合体を150℃で12時間真空乾燥したところ2kgの共重合体を得られた。

【0060】この含フッ素共重合体を330℃でフィルム化してIRを測定し、その結果を図1に示した。図1において、950cm⁻¹付近に>CFOCH₂-基およ

び 2900 cm^{-1} 付近に $-\text{CH}_2-$ 基に基づく吸収帯が確認され、含フッ素共重合体中に2,2,3,3-ペンタフルオロプロビルトリフルオロビニルエーテルに基づく単量体単位が2.8モル%含まれていることがわかった。また、この重合体を溶融成形し、JIS K-7113に基づいて引張破断強度を測定したところ、 440 kg/cm^2 であった。また、 372°C での比溶融粘度は 1.5×10^4 ポイズであった。

【0061】更に、この重合体 1 kg を容量 3 L のオートクレーブに入れ、フロン-113およびフロン-141bをそれぞれ 1 L 用い、 80°C で18時間抽出を行った。濾過によって共重合体と溶媒を分離した後、共重合体を 150°C で12時間減圧乾燥した。このときの共重合体の重量減少はフロン-113で0.004重量%、フロン-141bで0.004重量%であった。また、抽出に使用したフロン-113を濃縮したところ0.04gの白色物質が得られた。

【0062】比較例1

反応器圧力が 2.6 kg/cm^2 になった後、メタノールを添加することなく未反応モノマー及び溶媒を留出させた他は実施例1と同様にして反応を行った。分析の結果、得られた共重合体中には2,2,3,3-ペンタフルオロプロビルトリフルオロビニルエーテルに基づく単量体単位が2.8モル%含まれていた。また、引張破断強度は 380 kg/cm^2 であり、比溶融粘度は 1.4×10^4 ポイズであり、フロン-113で抽出後の重量減少は0.05重量%であった。

【0063】さらに、フロン-113で抽出した共重合体を、再びフロン-113で抽出を行ったところ、重量減少は0.025重量%であった。また、この共重合体のフロン-141bでの抽出による重量減少は0.05重量%であった。

【0064】実施例2

攪拌機を有したステンレス製の 75 L 反応器に予め蒸留により精製したフロン-113 70 kg を入れた後、内部を脱気し、その後、窒素ガスで大気圧とした。オートクレーブ内にメタノール 37 g およびパーフルオロプロビルビニルエーテル 6.2 kg を入れた後、攪拌モ-

ターの回転数を 140 回転とし、テトラフルオロエチレンを導入し圧力を $6\text{ kg/cm}^2-\text{G}$ にした。次いで反応器内を 18°C に保ちつつ $(\text{C}_2\text{F}_5\text{CO}_2)_2$ のフロン-113溶液(5wt%) 180 g を導入し重合を開始した。反応器圧力が $6\text{ kg/cm}^2-\text{G}$ を維持するようテトラフルオロエチレンを連続的に供給した。テトラフルオロエチレンの供給量が 3.9 kg 、生成した含フッ素共重合体の濃度が反応液中に6.7重量%になったところで反応液をメタノール 1 kg が入った攪拌機を有する 100 L のポリマー析出槽に移し、重合を停止させた。次にポリマー析出槽を加熱することにより溶媒および未反応モノマーを留出させ共重合体を得た。

【0065】IR測定の結果、 990 cm^{-1} 付近に $>\text{CFOCF}_2-$ 基および 1200 cm^{-1} 付近に $-\text{CF}_2-$ 基に基づく吸収帯が確認され、この共重合体のパーフルオロプロビルビニルエーテルに基づく単量体単位の含有率は1.3モル%であることがわかった。また、引張破断強度は 410 kg/cm^2 であり、 372°C での比溶融粘度は 8.0×10^4 ポイズであり、フロン-113およびフロン-141bで抽出後の重量減少はそれぞれ0.007重量%および0.008重量%であった。

【0066】比較例2

ポリマー析出槽にメタノールを入れない他は実施例2と同様にして反応を行った。分析の結果、この共重合体のパーフルオロプロビルビニルエーテルに基づく単量体単位の含有率は1.3モル%であり、 372°C での比溶融粘度は 6.7×10^4 ポイズであり、引張破断強度は 370 kg/cm^2 、フロン-113で抽出後の重量減少は0.06重量%であった。

【0067】実施例3

実施例1、2および比較例1、2で得られた含フッ素共重合体をフロン-113で抽出した後の共重合体を50%フッ酸中に浸漬し、フッ酸溶液 1 cc 中の $0.3 \sim 2\text{ }\mu\text{m}$ のパーティクル数を浸漬開始から6、9、14日後に測定した。その結果を表1に示した。

【0068】

【表1】

表 1

	パーティクル数 (個/cc-フッ酸溶液)		
	8日後	9日後	14日後
実施例 1	8	8	8
比較例 1 (1 回目 70% 抽出前)	390	525	700
比較例 1 (1 回目 70% 抽出後)	98	138	177
実施例 2	14	14	14
比較例 2	203	310	395

【0069】実施例4

攪拌機を有したステンレス製の75L反応器に予め蒸留により精製したフロン-113 45kgを入れた後、内部を脱気し、その後予め調製しておいた9モル%の2,2,2-トリフルオロエチルトリフルオロビニルエーテルと20 91モル%のテトラフルオロエチレンとの混合ガスを反応器に導入し大気圧とした。反応器内にメタノール24gを入れた後、攪拌モーターの回転数を140回転とし、上記混合ガスを導入して4.0kg/cm²-Gにした。次いで反応器内を22℃に保ちつつ(C₂F₃CO₂)₂のフロン-113溶液(5wt%)90gを導入し重合を開始した。反応中上記混合ガスを連続的に導入し4.0kg/cm²-Gを維持した。上記混合ガスの導入量が3.0kg、生成した含フッ素共重合体の濃度が反応液中に6.7重量%になったところでヘキサノール1kgを入れて重合を停止させた後、実施例1と同様にして共重合体を得た。

【0070】IR測定の結果、実施例1と同様に、950cm⁻¹付近に>CFOCH₂-基および2900cm⁻¹付近に-CH₂-基に基づく吸収帯が認められ、共重合体中に含まれる2,2,2-トリフルオロエチルトリフルオロビニルエーテルに基づく単量体単位は8.8モル%であった。また、比溶融粘度は8.0×10³ボイズであり、引張破断強度は330kg/cm²であり、フロン-113で抽出の結果、重量減少は0.005重量%であった。

【0071】実施例5

攪拌機を有したステンレス製の75L反応器にイオン交換水21kg、予め蒸留により精製したパーフルオロトリブチルアミン15kg、C₂F₃CO₂NH₂100gを入れた後、内部を脱気し、その後予め調製しておいた3モル%の2,2,3,3-ペンタフルオロプロピルトリフルオロビニルエーテルと97モル%のテトラフルオロエチレンとの混合ガスを反応器に導入し大気圧とした。反応器内にエタノール5kgを入れた後、攪拌モーターの回

転数を140回転とし、上記混合ガスを導入し4.0kg/cm²-Gにした。次いで反応器内を18℃に保ちつつ(C₂CF₃CO₂)₂のパーフルオロトリブチルアミン溶液(5wt%)250gを導入し重合を開始した。反応中上記混合ガスを連続的に導入し4.0kg/cm²-Gを維持した。上記混合ガスの導入量が2.5kg、生成した含フッ素共重合体の濃度が反応液中に6.9重量%になったところでクロロホルム1kgを入れて重合を停止させた後、実施例1と同様にして共重合体を得た。

【0072】IR測定の結果、実施例1と同様に、950cm⁻¹付近に>CFOCH₂-基および2900cm⁻¹付近に-CH₂-基に基づく吸収帯が認められ、共重合体中に含まれる2,2,3,3-ペンタフルオロプロピルトリフルオロビニルエーテルに基づく単量体単位は2.8モル%であった。また、比溶融粘度は3.2×10³ボイズであり、引張破断強度は460kg/cm²であり、フロン-113による抽出の結果、重量減少は0.003重量%であった。

【0073】実施例6

実施例1および2と同様な方法を用いて、種々の含フッ素ビニルエーテルとテトラフルオロエチレンの反応を行い、含フッ素共重合体を得た。用いた含フッ素ビニルエーテルの種類、重合停止剤、得られた共重合体中に含まれた含フッ素ビニルエーテルに基づく単量体単位の含有量、および得られた共重合体の比溶融粘度、引張破断強度、フロン-113での抽出による重量減少率、および50%フッ酸に14日間浸漬後のパーティクル数を表2に示した。

【0074】IR測定の結果、いずれの共重合体も実施例1と同様に、950cm⁻¹付近に>CFOCH₂-基および2900cm⁻¹付近に-CH₂-基に基づく吸収帯が認められた。

【0075】

【表2】

表 2

No.	含フッ素ビニルモノマー	重合停止剤		含フッ素ビニルモノマー に基づく単量体 単位(mol%)	比溶解粘度 (ポイズ)	引張 破断強度 (kg/cm ²)	70℃-113抽出 による重量 減少率(%)	ハ・ティル数 (個/cc)
		種類	量(g)					
1	CF ₂ =CFOCH ₂ CF ₂ CF ₂ H	CH ₃ OH	1200	2.2	2.0×10 ⁴	460	0.001	5
2	CF ₂ =CFOCH ₂ (CF ₂) ₂ CF ₃	C ₄ H ₁₀	2000	5.0	1.2×10 ⁴	350	0.004	7
3	CF ₂ =CFOCH ₂ (CF ₂) ₂ CF ₃	CHCl ₃	1000	9.8	5.2×10 ⁴	320	0.008	7
4	CF ₂ =CFOCH ₂ (CF ₂) ₂ CF ₃	CH ₃ OH	750	3.1	1.4×10 ⁴	360	0.005	6
5	CF ₂ =CFOCH ₂ CF ₂ CF ₂ Cl	CH ₃ OH	1000	3.0	1.2×10 ⁴	350	0.004	6
6	CF ₂ =CFOCH ₂ CF ₂ CF ₂ Cl	CH ₃ OH	1000	1.2	9.5×10 ^{4*}	320	0.007	14
7	CF ₂ =CFOCH ₂ CF ₂ CF ₂ Cl	CH ₃ OH	1000	2.1	3.3×10 ^{4*}	300	0.009	21

注) *印は200℃で測定した比溶解粘度であり、それ以外は972℃で測定した比溶解粘度である。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、本発明の含フッ素共重合体の赤外吸収

40 スペクトルのチャートである。

(10)

特開平6-80733

【図1】

図1

